BEITRAG ZUR KENNTNIS DES TRIPHENYLBENZOLS

INAUGURALDISSERTATION

DER MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT DER UNIVERSITÄT FREIBURG (SCHWEIZ) ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

Vorgelegt
von
FRITZ STEINER
aus Neuenburg

1947

BEITRAG ZUR KENNTNIS DES TRIPHENYLBENZOLS

INAUGURALDISSERTATION

DER MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT DER UNIVERSITÄT FREIBURG (SCHWEIZ) ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

Vorgelegt
von
FRITZ STEINER
aus Neuenburg

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen verehrten Eltern
in Liebe und Dankbarkeit gewidmet.

Angenommen von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Freiburg (Schweiz) auf Vorschlag der Herren Professoren H. de Diesbach und L. Chardonnens.

Freiburg, den 27. Januar 1947.

Der Dekan: *S. Bays.*

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Freiburg (Schweiz) auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. de Diesbach vom Juli 1945 bis September 1946 ausgeführt.

Ich erachte es als meine angenehmste Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. de Diesbach für seine wertvollen Ratschläge und sein mir stets in hohem Masse zuteil gewordene Interesse und Wohlwollen meinen besten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538116_0066

A. Einleitung und theoretischer Teil

Das Acetophenon, als Bestandteil des Steinkohlenteers auftretend, nimmt unter den Ausgangsmaterialien der organischen Synthese eine hervorragende Stellung ein. Die Beweglichkeit der Wasserstoffatome seiner Methylgruppe erlauben nicht nur eine Halogenierung, sondern befähigen auch diese Atome mit sauerstoffhaltigen Substanzen Kondensationen einzugehen.

Es entsteht z. B. aus Acetophenon und Isoamylnitrit das ω-Isonitroso-acetophenon; aber auch die Karbonylgruppe des Acetophenons ist befähigt, mit der Methylgruppe eines andern Moleküls zu reagieren. Während Aceton die bekannten Kondensationen zum Mesityloxyd, Phoron und Mesitylen eingeht, so zeigt Acetophenon in seiner Kondensationsfähigkeit nicht dieselbe Reihenfolge. Es entsteht wohl zuerst das unter dem Namen Dypnon bekannte Derivat, welches dem Mesityloxyd entspricht, bei weiterer Kondensation aber entsteht sofort das dem Mesitylen entsprechende 1.3.5-Triphenylbenzol. Die Phoronstufe kann nicht existieren, da das Acetophenon nur eine Methylgruppe besitzt.

Das Triphenylbenzol wurde zum ersten Male von *C. Engler* und *H. Heine* [1] als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Ammoniak auf Acetophenon in Gegenwart von wasserfreier Phosphorsäure erhalten. *C. Engler* und *H. E. Berthold* [2] bereiteten es dann als Hauptprodukt durch tagelanges Einwirken von trockenem Salzsäuregas auf Acetophenon bei schwach erhöhter Temperatur. *C. Engler* und *L. Dengler* [3] erhielten ebenfalls sym. Triphenylbenzol durch längeres Sieden von Acetophenon. Da sich dieser Kohlenwasserstoff ziemlich leicht bildet, tritt er oft als Nebenprodukt in Reaktionen auf, bei denen man Acetophenon als Ausgangsmaterial verwendet.

Trotz der relativ einfachen Darstellung des sym. Triphenylbenzols, ist diese Substanz bis jetzt wenig Gegenstand eingehender

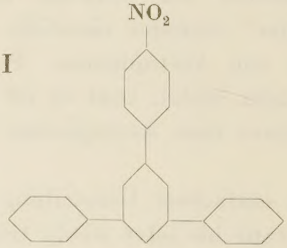
Untersuchungen geworden. *C. Engler* und *H. E. Berthold* [2] vermuteten, durch Lösen des Kohlenwasserstoffs in rauch. Salpetersäure ein Trinitro-triphenylbenzol erhalten zu haben.

E. Mellin [4] erhielt durch längeres Sieden des Kohlenwasserstoffs in Eisessig und rauch. Salpetersäure ein Gemisch von zwei Tetranitroderivaten. Das eine scheidet sich bereits während der Reaktion aus, schmilzt über 370° und wurde vom Autor als α-Tetranitro-triphenylbenzol bezeichnet. Das zweite Isomere, die β-Verbindung, welche aus der Nitrierflüssigkeit durch Zusatz von Wasser ausgefällt wird, soll nach Umkristallisieren aus Aethanol bei 108° schmelzen. *E. Mellin* erhielt durch Reduktion dieser zwei Tetranitroderivate wiederum zwei Amine das sogenannte α- und β-Tetramino-triphenylbenzol. Diese Amine wurden durch längeres Erhitzen in Eisessig unter Zusatz von Natriumacetat acetyliert. Es entstanden auch hier wieder die beiden entsprechenden Okta-acetylderivate.

Ueber die Stellungen der vier Nitrogruppen wurden keine Angaben gemacht.

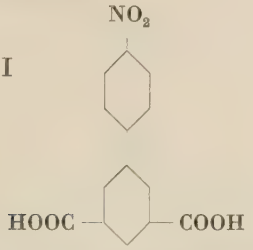
Erst viel später wurden Nitrierungsversuche des Triphenylbenzols durch *D. Vorländer*, *E. Fischer* und *H. Wille* [5] wieder aufgenommen. Diese Autoren trugen in die siedende Lösung des Kohlenwasserstoffs in Eisessig allmählich rauch. Salpetersäure ein, und sorgten dafür, dass die Temperatur 120°, die Reaktionsdauer 15 Minuten nicht überschreite. In dieser Weise schied sich beim Abkühlen eine bei 142—143° schmelzende Mononitroverbindung aus. In den Laugen verblieben höher nitrierte Produkte. Für dieses Mononitroderivat geben *Vorländer und Mitarbeiter* folgende Konstitution an:

I

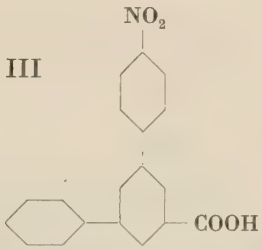


Der Beweis dieser Formel wurde dadurch erbracht, dass durch Oxydation mit Chromsäureanhydrid in Eisessig Benzoesäure, p-Nitrobenzoesäure, 5-(p-Nitro-phenyl)-benzol-1.3-dicarbonsäure (II) und 5-(p-Nitro-phenyl)-3-phenyl-benzol-1-carbonsäure (III) isoliert werden konnten.

II

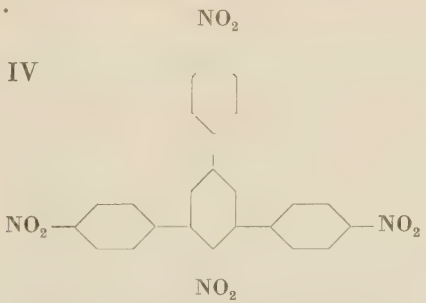


III



D. Vorländer, *E. Fischer* und *H. Wille* unterwarfen die α-Tetranitroverbindung von *E. Mellin* der Oxydation mit Chromsäureanhydrid in Eisessig und erhielten p-Nitrobenzoesäure aber keine Benzoesäure oder Dinitrobenzoesäure, so dass diese Autoren vermuten, dass die vierte Nitrogruppe im mittleren Kern ihren Platz hat (Formel IV).

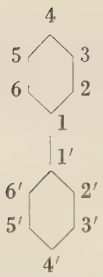
IV



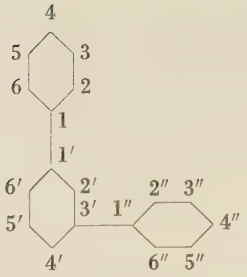
IV 2-Nitro-1.3.5-tri-(4-nitro-phenyl)-benzol

Wenn man diese Annahme gelten lässt, so sollte die β-Tetranitroverbindung von *E. Mellin* keine Nitrogruppe im Zentralkern enthalten, oder es dürften in den äussern Kernen nicht alle Nitrogruppen in p-Stellung sitzen.

Um sich von den auftretenden Möglichkeiten bei der Nitrierung des Triphenylbenzols ein Bild zu machen, sollte man die Verhältnisse in der Diphenyl- und der m-Terphenylreihe in Betracht ziehen.

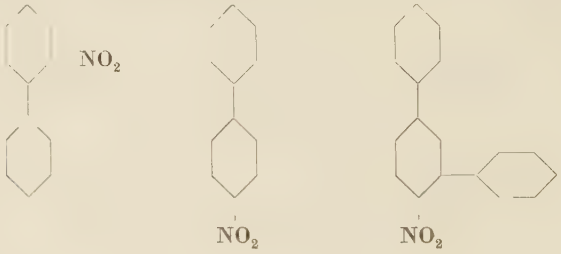


Diphenyl



m-Terphenyl
(1.3-Diphenyl-benzol)

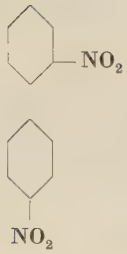
A. Bei der Nitrierung des Diphenyls mit Eisessig und rauch. Salpetersäure bei 60° entsteht nach *H. Hübner* [6] ein Gemisch von 2-Nitro-diphenyl (a) und 4-Nitro-diphenyl (b). Bei der Nitrierung des m-Terphenyls in Eisessig-Salpetersäure bei 85—90° bildet sich nach *H. France, J. M. Heilbron* und *J. H. Hey* [7] das 4′-Nitro-m-terphenyl (c).



(a) (b) (c)

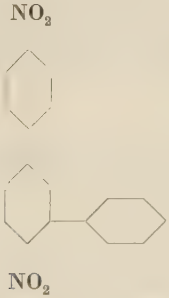
Man sieht daraus, dass die Nitrierungsprodukte in beiden Fällen übereinstimmen, da die Nitrogruppe im m-Terphenyl sowohl in o- als in p-Stellung zu einem Phenylkern sitzt.

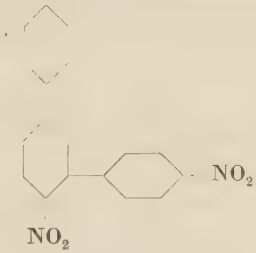
B. Beim Behandeln von Diphenyl mit stärkeren Mitteln, wie z. B. beim Kochen mit wenig rauch. Salpetersäure (1 Teil auf 1 Teil) nach *R. Fittig* [8] erhält man zwei Dinitrodiphenyle, welche später von *F. Bell* und *J. Kenyon* [9] als ein 2.4′- und 4.4′-Dinitro-diphenyl (d und e) erkannt wurden.

(d) 

(e)

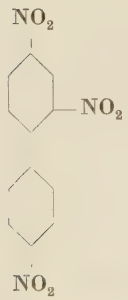
Beim Erhitzen von m-Terphenyl mit Salpetersäure (1.42) auf 80—90° erhielten *H. France und Mitarbeiter* [7] ein Dinitroderivat, welches bei der Oxydation etwas p-Nitrobenzoesäure lieferte. Die beiden möglichen Formeln (f und g) können in Erwägung gezogen werden.

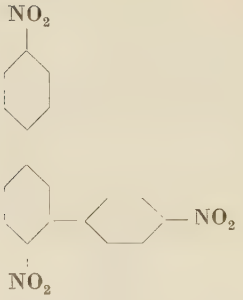
(f) 

(g) 

Hier kann ebenfalls eine gewisse Aehnlichkeit zwischen der Diphenyl- und m-Terphenylreihe festgestellt werden.

C. Das 2.4.4′-Trinitro-diphenyl (h) wird nach *H. C. Gull* und *E. E. Turner* [10] aus dem 4.4′-Dinitrodiphenyl durch kurzes Nitrieren 10 Teilen rauch. Salpetersäure bei Siedehitze gewonnen. Das 4.4′.4″-Trinitro-m-terphenyl (i) wird nach *France und Mitarbeiter* [7] entweder durch Erhitzen des Kohlenwasserstoffs oder seines Mononitroderivates mit einem Gemisch von rauch. Salpetersäure und Eisessig bei 40° und dann bei 100° dargestellt.

(h) 

(i) 

Es ist interessant festzustellen, dass in der m-Terphenylreihe nur eine Nitrogruppe pro Phenylkern eintritt.

D. Die weitere Nitrierung des Trinitro-diphenyls unter Zuhilfenahme von Nitriersäure bei einer Temperatur von 100° führt zum 2.4.2′.4′-Tetranitro-diphenyl. Dieselbe Verbindung entsteht nach dem *Am. P. 1.870.627* [11] auch durch direkte Nitrierung von Diphenyl. Ueber eine höhere Nitrierung des m-Terphenyls liegen keine Angaben vor.

Wie stellt sich jetzt auf Grund dieser Beobachtungen das Problem beim Triphenylbenzol?

Es ist nach dem Vorhergesagten anzunehmen, dass die drei ersten Nitrogruppen in p-Stellung in die drei äussern Phenylkerne eintreten werden, da bereits die Mononitroverbindung in 4-Stellung substituiert ist. Man könnte allerdings einwenden, dass in den Dinitroprodukten (f) und (g) der mittlere Kern mit einer Nitrogruppe besetzt ist, während ein endständiger Phenylkern noch unnitriert bleibt. Dieser Einwand scheint nicht berechtigt, denn es ist verständlich, dass im m-Terphenyl (s. Formel S. 10) die Stellung 4′ bevorzugt ist, weil die beiden endständigen Phenylkerne in o- bzw. in p-Stellung dirigieren, und bereits im Mononitroderivat die 4′-Stellung besetzt ist.

Die Verhältnisse liegen beim Triphenylbenzol aber sicher anders, denn bei der Mononitrierung entsteht Produkt I und nicht eines mit

zentraler Nitrogruppe. Es ist somit kein Grund vorhanden, dass bei weiterer Nitierung die Stellungen im mittleren Kern bevorzugt würden.

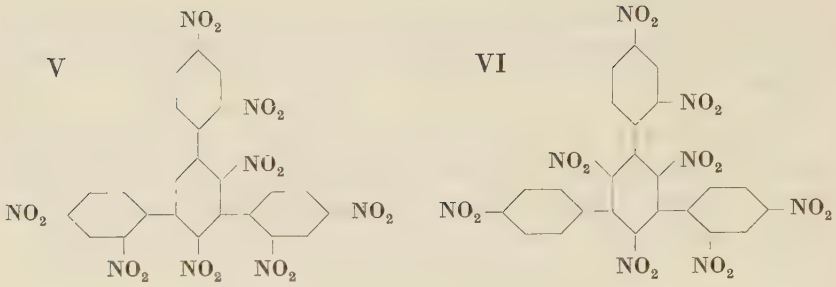
Obige Annahmen werden gestützt durch die weitere Nitrierung des m-Terphenyls. Es entsteht die Verbindung (i), in welcher in jedem Phenylkern eine Nitrogruppe sitzt. Betrachtet man aber die Formeln (f und g), so wäre man versucht, an eine Bevorzugung der Stellung 6′ zu glauben, was aber nicht der Fall ist.

Nach *E. Mellin* [4] bildet sich aber bei der Behandlung des Triphenylbenzols mit Salpetersäure nicht ein Trinitroderivat, sondern zwei Tetranitroverbindungen. Die Frage bleibt indessen offen, an welcher Stelle die vierte Nitrogruppe eingetreten sei. *D. Vorländer und Mitarbeiter* [5] haben für das α-Tetranitroderivat die Formel IV angenommen. Erfahrungsgemäss ist aber die Oxydationsmethode, welche die erwähnten Forscher zur Konstitutionsermittlung anwandten, für höher nitrierte Triphenylbenzolderivate wenig überzeugend.

Ich habe das Triphenylbenzol unter schärferen Bedingungen nitriert und erhielt durch Mischsäure bei 40° ein Gemisch von Nitrierungsprodukten, das hauptsächlich aus einem 6fach nitrierten Triphenylbenzol bestand. Unterwirft man das α-Tetranitro-triphenylbenzol von *E. Mellin* der Nitrierung mit Mischsäure bei 40°, so erhält man als Hauptprodukt ein ähnliches Hexanitroderivat. Unterwirft man aber das β-Tetranitro-triphenylbenzol der Nitrierung unter gleichen Bedingungen, so bildet sich ein Gemisch, aus dem keine einheitliche Verbindung isoliert werden konnte.

Führt man obige Nitrierung bei höherer Temperatur (105—110°) aus, so resultiert aus dem Triphenylbenzol, sowohl als auch aus den beiden Tetranitroderivaten von E. Mellin, eine einheitliche Oktanitroverbindung, welche scharf bei 374° schmilzt.

Für die Konstitution dieser Oktanitroverbindung können die beiden Formeln V und VI in Erwägung gezogen werden.



V 1.3.5-Tri-(2.4-dinitro-phenyl)-2.4-dinitro-benzol

VI 1.3-Di-(2.4-dinitro-phenyl)-5-(4-nitro-phenyl)-2.4.6-trinitrobenzol

Leider versagt die Oxydation sowohl der oben erwähnten Hexanitroverbindung als auch des Oktanitro-triphenylbenzols, nicht nur mit Chromsäure-anhydrid und Eisessig, sondern auch mit Kaliumdichromat-konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so dass zur Konstitutionsermittlung dieser Verbindungen ein anderer Weg gesucht werden musste.

Die Oktanitroverbindung wurde der Reduktion mit Zinn und Salzsäure unterworfen. Man bekam nicht die erwartete Oktaminoverbindung, sondern sowohl in Basen als auch in Säuren leicht lösliche Substanzen, von denen ein salzsaures Salz, Benzoyl- und p-Chlorbenzoylderivate hergestellt werden konnten. Es ist anzunehmen, dass bei der Reduktion eine oder zwei der entstandenen Aminogruppen durch Hydroxylgruppen ersetzt worden sind. Solche Erscheinungen sind in der Chemie der Benzolabkömmlinge bekannt.

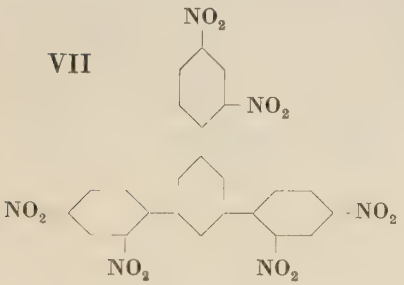
Das 2.4.6-Trinitro-1.3-xylol gibt bei der Reduktion das Chlorhydrat der entsprechenden Aminoverbindung. Dieses Salz zerfällt aber bei längerem Kochen seiner wässerigen Lösung unter Luftausschluss in 2.4-Dimethyl-phloroglucin [12]. Die gleiche Erscheinung zeigt auch das eso-Triamino-mesitylen. Nach *H. Weibel* und *F. Wenzel* [13] zerfällt sein Hydrochlorid bei 14stündigem Kochen mit Wasser in Stickstoffatmosphäre in Trimethyl-phloroglucin.

Da bei der erwähnten Reduktion der Oktanitroverbindung eine oder zwei Aminogruppen durch Hydroxylreste ersetzt werden, so

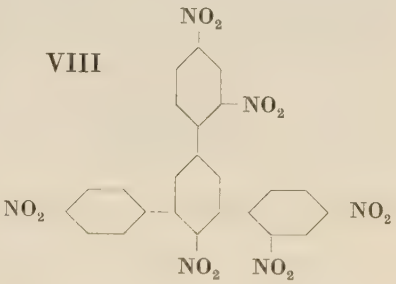
muss für diesen Körper die Formel V vorgezogen werden. Formel VI ist weniger wahrscheinlich, weil nicht einzusehen ist, warum eine einzige äussere Phenylgruppe nicht dinitriert sein sollte.

Wie bereits erwähnt wurde, ist eine Hexanitroverbindung nicht in ganz reinem Zustande erhalten worden. Wenn man seine Formel von der für die Oktanitroverbindung aufgestellten Konstitution V ableitet, so bestehen drei Möglichkeiten:

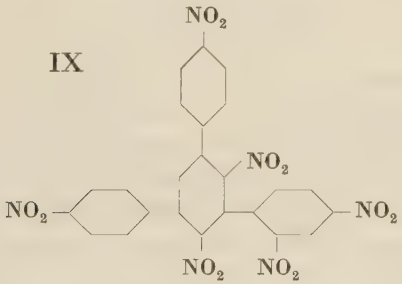
VII



VIII



IX



VII 1.3.5-Tri-(2.4-dinitro-phenyl)-benzol
VIII 1.3-Di-(2.4-dinitro-phenyl)-5-(4-nitro-phenyl)-2-nitrobenzol
IX 1.3-Di-(4-nitro-phenyl)-5-(2.4-dinitro-phenyl)-2.4-dinitrobenzol

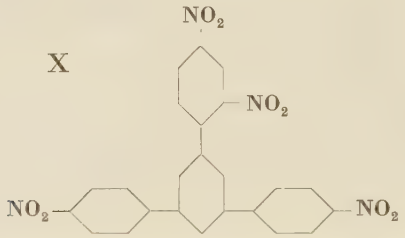
Hier ebenfalls kann nur eine Reduktion zur Aufklärung der Struktur beitragen.

Durch Reduktion des Hexanitro-triphenylbenzols mit Zinn und Salzsäure wurde eine einheitliche Hexaminoverbindung erhalten,

deren wässerige salzsaure Lösung auch bei längerem Kochen beständig war. Diese Tatsache schliesst die Formel IX aus. Formel VIII ist ebenfalls zu verwerfen, da, wie später angeführt wird, mit Natriumnitrit eine Dodekazoverbindung resultierte, die am besten durch Formel VII erklärt werden kann.

Da aber diese Hexanitroverbindung aus dem α-Tetranitrotriphenylbenzol durch weitere Nitrierung entsteht, so muss für die letztere Verbindung eine Formel angenommen werden, welche keine Nitrogruppe im Zentralkern enthält.

X



X 1.3-Di-(4-nitro-phenyl)-5-(2.4-dinitro-phenyl)-benzol

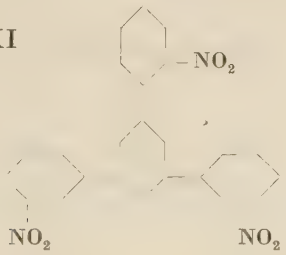
Diese Anschauung ist an sich ziemlich gerechtfertigt. Denn wenn die drei äussern Kerne in p-Stellung nitriert sind, so ist die o-Stellung in diesen Kernen bevorzugt. Allerdings ist auch anzunehmen, dass Nitrogruppen im Zentralkern eintreten können, so dass dem Hauptbestandteil der β-Tetranitroverbindung von *E. Mellin* Formel IV zukommen könnte. Beim weiteren Nitrieren der letzteren Verbindung wäre dann ein Hexanitrokörper von der Formel VIII oder IX zu erwarten.

Selbstverständlich laufen alle diese Nitrierungen unter Bildung von vielen Isomeren. Dies zeigt sich allein schon durch die Schwierigkeit, einheitliche Substanzen zu gewinnen. Der Endeffekt der Nitrierung, die Bildung eines einzigen Oktanitro-triphenylbenzols der Konstitution V, bezeichnet aber alle die Stellungen, in welchen die Nitrogruppen im Laufe der Nitrierungsreaktionen eintreten können. Es ist z. B. nicht ausgeschlossen, dass die β-Tetranitroverbindung von

E. Mellin nitrierte Produkte enthalten kann, deren Nitrogruppen in den äussern Kernen nicht in p-Stellung, sondern teilweise in o-Stellung eingetreten sind.

Auf Grund der erhaltenen Resultate war es interessant, auch andere Derivate des sym. Triphenylbenzols zur Untersuchung herbeizuziehen. *K. Bernhauer*, *P. Müller* und *F. Neiser* [14] haben systematisch eine Reihe von Acetophenonderivaten der Selbstkondensation unterworfen. Sie stellten fest, dass Methyl-, Propyl- und Isopropyl-p-acetophenon kaum zu kondensieren sind. Besser verläuft die Reaktion beim p-Chlor- und p-Phenylacetophenon. Am besten eignet sich zur Selbstkondensation das m-Nitro-acetophenon, welches in 68%iger Ausbeute das 1.3.5-Tri-(m-nitro-phenyl)-benzol XI liefert.

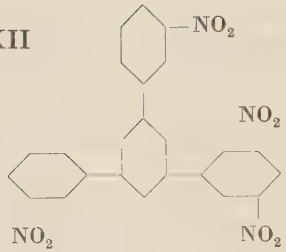
XI



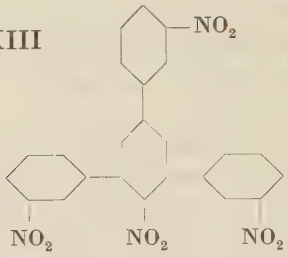
Es war von Interesse festzustellen, wie sich die Trinitroverbindung XI bei der Nitrierung verhalten werde. Durch Behandeln einer Suspension des Produkts in siedendem Eisessig mit rauch. Salpetersäure, nimmt das Trinitroprodukt noch eine Nitrogruppe auf, wobei eine im Lösungsmittel schwerlösliche bei 271—272° schmelzende Tetranitroverbindung, sowie eine in Eisessig leicht lösliche und unscharf schmelzende Nitroverbindung gewonnen werden konnte.

Diese Tatsache deckt sich ganz mit dem Verhalten des Triphenylbenzols bei der Nitrierung nach *E. Mellin*. Man kann für das oben erhaltene schwerlösliche Produkt die Formel XII, und für den Hauptbestandteil des niedrigschmelzenden Tetranitrokörpers die Formel XIII annehmen.

XII



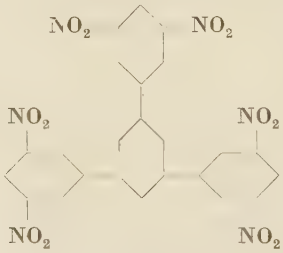
XIII



XII 1.3-Di-(3-nitro-phenyl)-5-(3.5-dinitro-phenyl)-benzol
XIII 1.3.5-Tri-(3-nitro-phenyl)-2-nitrobenzol

Aus der Nitrierung der Verbindung XI mit Mischsäure bei 40° resultiert eine Hexanitroverbindung die nicht einheitlich ist, deren Hauptbestandteil aber folgende Konstitutionsformel zukommen dürfte:

XIV

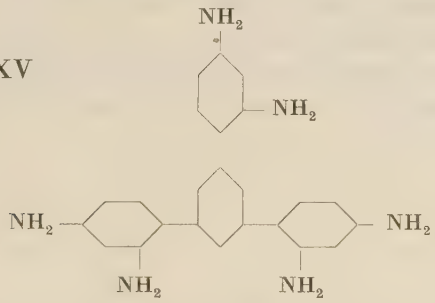


XIV 1.3.5-Tri-(3.5-dinitro-phenyl)-benzol

Während bei starker Nitrierung des Triphenylbenzols, wie erwähnt, schlussendlich die einheitliche Oktanitroverbindung V entsteht, so geht eine starke Nitrierung des m-Trinitro-triphenylbenzols nicht so glatt. Durch Erhitzen mit Mischsäure bis 150° und sogar unter Zusatz von Oleum war es nicht möglich, eine einheitliche Verbindung zu fassen; die Analysenwerte wiesen auf ein Gemisch von Hepta- und Oktanitroverbindungen hin. Es ist denkbar, dass die besondern Stellungen der Nitrogruppen in den äussern Kernen den Eintritt weiterer Gruppen im Zentralkern erschweren.

Zur Charakterisierung der beschriebenen Nitrokörper wurden auch einige der entsprechenden Aminoderivate dargestellt. Da *E. Mellin* die Tetraminoverbindungen, welche durch Reduktion der Nitrokörper IV und X entstehen, bereits hergestellt hat, so wurden sie von mir nicht weiter untersucht.

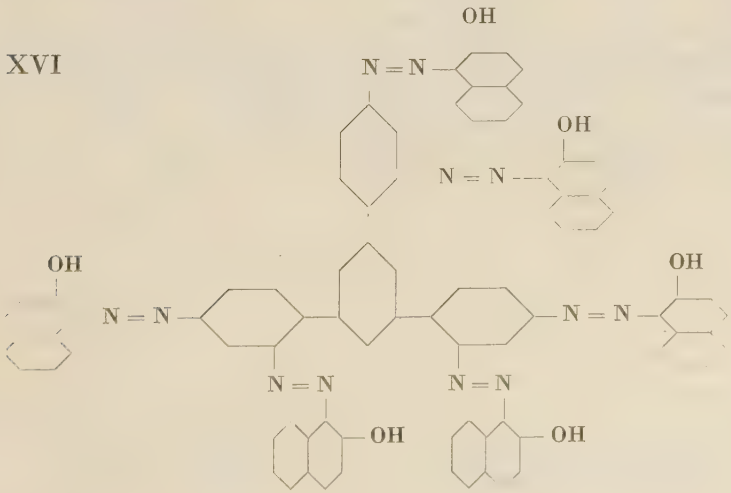
XV



XV 1.3.5-Tri-(2.4-diamino-phenyl)-benzol

Die Hexaminoverbindung XV wurde durch durchgreifende Reduktion des entsprechenden Hexanitrokörpers VII geliefert. Die Base schmilzt bei 191—193°, lässt sich gut diazotieren und mit 2-Naphtol kuppeln. Der Farbstoff zeigt folgende Zusammensetzung:

XVI

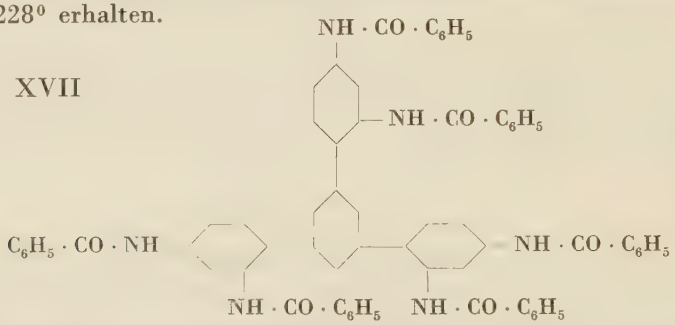


Auch mit Naphtionsäure als Komponente wurde der entsprechende Farbstoff dargestellt. Er weist gegenüber Baumwolle nur geringe Substantivität auf.

Eine Bestätigung der Struktur des Hexaminoderivates wurde durch Benzoylierung geliefert.

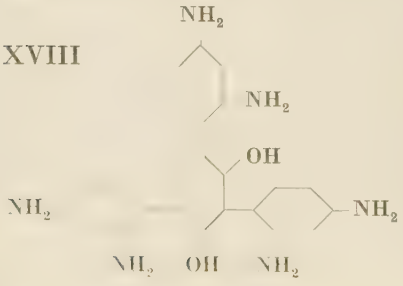
Während beim Behandeln des Amins nach Schotten-Baumann mit Benzoylchlorid keine definierten Produkte gefasst werden konnten, wurde bei der Benzoylierung in Pyridin die entsprechende Hexabenzoylverbindung der Formel XVII und des Schmelzpunktes 227—228° erhalten.

XVII

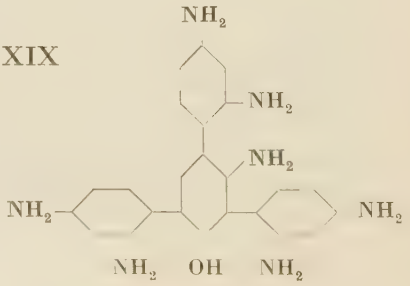


Die Reduktion der Oktanitroverbindung erfolgt, wie bereits angedeutet wurde, nicht in einheitlicher Weise. Die erhaltenen Aminoderivate haben sowohl basischen als auch phenolischen Charakter. Aus dem Basengemisch konnte das salzsaure Salz einer vermutlichen Hexamino-dioxy-Verbindung isoliert werden (Formel XVIII). Ausserdem gelang es, das p-Chlorbenzoylderivat einer Base zu isolieren, welche nebst sieben Aminogruppen eine Hydroxylgruppe enthält (Formel XIX).

XVIII

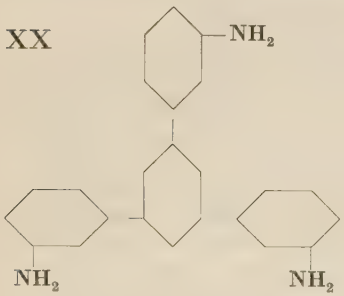


XIX

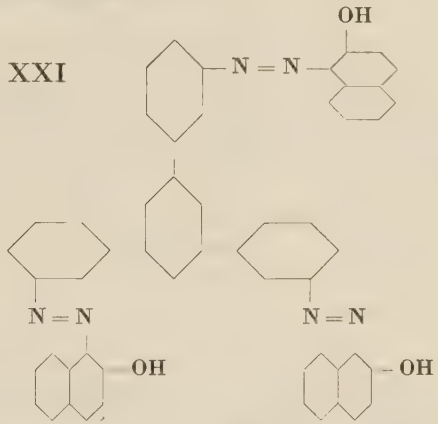


Die m-Trinitroverbindung XI wurde ebenfalls der Reduktion unterworfen. Das bisher noch unbekannte m-Triaminoderivat XX vom Schmelzpunkt 259° ist beständig, gibt ein schwerlösliches Sulfat, lässt sich leicht diazotieren und mit 2-Naphtol kuppeln, indem folgender Farbkörper entsteht (Formel XXI):

XX



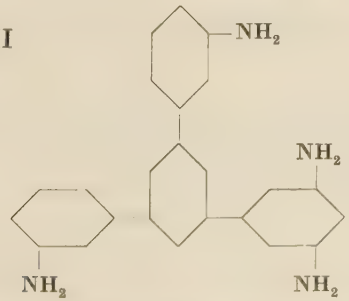
XXI



Mit Naphtionsäure und Chromotropsäure wurden ebenfalls die entsprechenden Farbstoffe hergestellt; beide sind schwach substantiv.

Die Tetranitroverbindung vom Schmelzpunkt 271—272°, welcher die Formel XII zugesprochen wurde, kann durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in die Tetraminoverbindung XXII verwandelt werden.

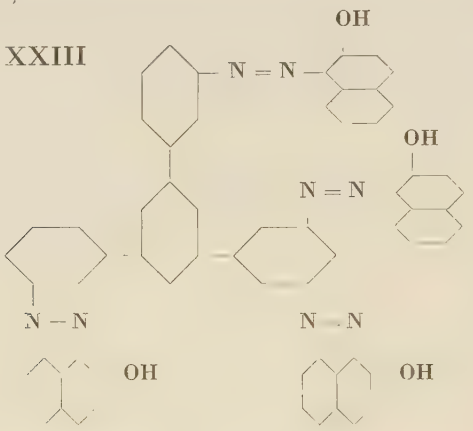
XXII



XXII 1.3-Di-(3-amino-phenyl)-5-(3.5-diamino-phenyl)-benzol

Die Base lässt sich glatt diazotieren und mit 2-Naphtol kuppeln (Formel XXIII).

XXIII



Die höher nitrierten Derivate des 1.3.5-Tri-(3-nitro-phenyl)-benzols wurden ihrer Uneinheitlichkeit wegen der Reduktion nicht unterworfen.

B. Experimenteller Teil [1].

1. Darstellung des 1.3.5-Triphenylbenzols.

A. Nach *Bernhauer und Mitarbeiter* [14] werden 10 g Acetophenon, 21 g Kaliumpyrosulfat und 0.9 ccm konz. Schwefelsäure während 6 Stunden auf 80° gehalten. Die entstandene Reaktionsmasse wird nach dem Erkalten mit 85%igem Alkohol verrührt, abgesaugt, gewaschen und schliesslich mit Wasser ausgekocht. Das zurückbleibende feste Produkt wird mit etwas Eisessig angeteigt und auf Ton gebracht. Aus dem Rückstande lässt sich durch Umkristallisieren aus Eisessig das reine Triphenylbenzol vom Smp. 171° gewinnen.

B. Nach *Prof. Reddeliens* (s. *Vorländer und Mitarbeiter* [5]) werden 10 g Acetophenon, 10 g Anilin und 0.5 g Anilinchlorhydrat 1 Stunde bei 170—175° in Kohlendioxyd-Atmosphäre erhitzt. Nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Anilins bei 180° unter etwas vermindertem Drucke und längerem Digerieren des Rückstandes mit 2-n Essigsäure entsteht eine dickflüssige Masse, die nach Kristallisation aus Eisessig 4.1 g Triphenylbenzol ergibt. (48% der Th.) Zur weitern Reinigung wird nochmals aus Eisessig umgelöst. Man erhält rein weisse Nadeln vom Smp. 171°.

Löslichkeit: 5.9 g sym. Triphenylbenzol lösen sich in 100 ccm siedendem Eisessig.

2. Nitrierung des sym. Triphenylbenzols mit rauch. Salpetersäure in Eisessig zum α- und β-Tetranitro-triphenylbenzol X und IV nach E. Mellin.

Aus Mangel an geeigneter, genauer Literaturvorschrift wurde wie folgt gearbeitet:

[1]) Alle Schmelzpunkte sind korrigiert, wenn nichts anderes angegeben wird.

10 g sym. Triphenylbenzol wurden in 170 ccm Eisessig unter stetem Sieden am Rückfluss im Verlaufe einer Stunde mit 80 g rauch. Salpetersäure versetzt. Nach einer weitern Stunde beginnt die Ausscheidung eines kristallinen Körpers die immer reichlicher wird, und nach ungefähr 4 Stunden zum Stillstand kommt. Es wird über Nacht erkalten gelassen und das ausgeschiedene α-Tetranitro-triphenylbenzol von der Flüssigkeit abgesaugt. Ausbeute 3.35 g (21% d. Th.) Smp. 334°. (*E. Mellin* gibt für dies ausgeschiedene Reaktionsprodukt den Smp. 370° an.)

Die Nitrierflüssigkeit wird langsam in Eiswasser gegossen, aus der 10.7 g rohes β-Tetranitro-triphenylbenzol gewonnen werden konnte, Smp. 100—110°. Es war mir trotz verschiedener Versuche nicht möglich, das von *E. Mellin* beschriebene, bei 108° schmelzende, reine β-Tetranitro-triphenylbenzol zu isolieren.

3. Nitrierung des sym. Triphenylbenzols mit Salpetersäure zum Hexanitro-triphenylbenzol VII.

Die Nitrierung erfolgte, indem 4 g des Triphenylbenzols in ein Gemisch von 15 ccm konz. Schwefelsäure und 18 ccm Salpetersäure (1.52) innerhalb 20 Minuten eingetragen wurde. Die Temperatur wurde durch Wasserkühlung auf 40° gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde dann über Nacht stehen gelassen. Durch Eingiessen der Masse in Wasser, fallen hellbraune Flocken aus, die nach dem Trocknen unscharf oberhalb 162° schmelzen. Das Rohprodukt wurde in Benzol kalt gelöst und an einer Kolonne von Aluminiumoxyd chromatographiert. Durch Eindampfen des ersten Benzolauszugs erhält man eine harzige Masse, die durch Anreiben mit Hexan ein gelbes Pulver vom Smp. 98° liefert. Diese Substanz ist ein Anlagerungsprodukt von Benzol an die Nitroverbindung. Diese Erscheinung ist nicht überraschend, weiss man doch, dass Polynitroverbindungen leicht Benzoladditionsprodukte geben können. Um das Benzol abzuspalten, erhitzt man die Masse während mehreren Stunden auf 150°. Die Substanz schmilzt dann bei 250—254° und ergab folgende Analysenwerte:

0.2202 g Subst. gaben 0.4143 g CO_2 und 0.0578 g H_2O
0.1328 g Subst. gaben 18.5 ccm N_2 (15°, 707 mm)
$C_{24}H_{12}O_{12}N_6$ Ber. C 50.01 H 2.09 N 14.58%
Gef. C 51.34 H 2.94 N 15.36%

Man ersieht daraus, dass die Stickstoffwerte auf höher nitrierte Produkte weisen, während die Kohlenstoffwerte eher auf niedrigere Nitrierungsstufen deuten.

Unternommene Versuche, die Rohsubstanz weiter zu reinigen, z. B. durch Auskochen mit Eisessig, ergaben Präparate, die höher schmolzen, aber nicht einheitlicher waren.

Wenn aber dem Hauptbestandteil des Nitrierungsprodukts die Formel VII zugeschrieben wird, so liegt der Grund darin, dass bei der weiter unten beschriebenen Reduktion eine einheitliche Hexaminoverbindung isoliert werden konnte. Bei dieser Reduktion werden höher nitrierte Produkte als Oxy-amino-Derivate elimiert.

4. Nitrierung des α-Tetranitro-triphenylbenzols von E. Mellin zum Hexanitro-triphenylbenzol VII.

0.5 g α-Tetranitro-triphenylbenzol wird in eine 40° warme Mischung von 8 ccm konz. Schwefelsäure und 10 ccm Salpetersäure (1.52) eingetragen und während zwei Tagen bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Durch Eingiessen der klaren Lösung in Wasser fallen Flocken aus, die nach dem Trocknen und nach dem Auskochen mit Aethanol bei 235° schmelzen.

0.1398 g Subst. gaben 18.8 ccm N_2 (18°, 719 mm)
$C_{24}H_{12}O_{12}N_6$ Ber. N 14.58 Gef. N 14.92%

5. Nitrierung des β-Tetranitro-triphenylbenzols von E. Mellin.

1 g β-Tetranitro-triphenylbenzol wird in derselben Weise wie das α-Tetranitroderivat nitriert. Das erhaltene Präparat schmolz bei 168—171° und war so wenig einheitlich, dass dessen weiteres Studium unterlassen wurde.

6. Nitrierung des sym. Triphenylbenzols mit rauch. Salpeter-Schwefelsäure zum Oktanitro-triphenylbenzol V.

6 g reines 1.3.5-Triphenylbenzol wurde in ein Gemisch von 110 g konz. Schwefelsäure, 18 g rauch. Schwefelsäure (15 % Anhydrid) und 113 g Salpetersäure (1.52) eingetragen und bei 105—110° im Oelbad stehen gelassen. Aus der anfänglich trüben, dann klar werdenden Reaktionsflüssigkeit begann nach ungefähr 50 Minuten die Ausscheidung eines schön kristallinen Körpers. Nach 3 Stunden ist die Fällung meistens beendet. Durch Absaugen lassen sich 7.15 g Nitrokörper gewinnen, die mit konz. Schwefelsäure, Athanol, Wasser und Aethanol gewaschen werden. Die Kristalle schmelzen bei 374°, lösen sich in der Wärme in Nitrobenzol, Pyridin, etwas in Aceton, und sind unlöslich in Aether, Aethanol, Benzol, Xylol, Chlorbenzol und Eisessig. Zur Analyse wurde die Substanz 10 Stunden im Vakuum getrocknet.

0.1046 g Subst. gaben 0.1655 g CO_2 und 0.0125 g H_2O
0.1396 g Subst. gaben 21.6 ccm N_2 (16°, 701 mm)
$C_{24}H_{10}O_{16}N_8$ Ber. C 43.26 H 1.51 N 16.82 %
Gef. C 43.18 H 1.34 N 16.86 %

Das Filtrat wurde in Wasser gegossen und ergab rosarote Flocken, die bei 302° zu sintern begannen. Es scheint sich bei diesen um weniger hoch nitrierte Produkte zu handeln. Die Analysenwerte stimmen auf ein Gemisch von Hexa- und Heptanitroprodukten. Ausbeute 5.1 g.

0.1282 g Subst. gaben 17.7 ccm N_2 (14°, 705 mm)
$C_{24}H_{11}O_{14}N_7$ Ber. N 15.78 Gef. N 15.23 %

Oxydationsversuch des Oktanitro-triphenylbenzols.

0.5 g Oktanitro-triphenylbenzol erhitzte man mit 3 g fein pulverisiertem Kaliumdichromat in 40 ccm konz. Schwefelsäure während 8 Stunden auf dem Wasserbade. Neben einer leichten Verfärbung der Suspension konnte keine Veränderung des Triphenylbenzolderivates festgestellt werden. Durch Abfiltrieren wurde das Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

Andere Oxydationsmethoden versagten ebenfalls.

7. Nitrierung des α-Tetranitro-triphenylbenzols zum Oktanitro-triphenylbenzol V.

0.6 g α-Tetranitro-triphenylbenzol wurde in eine Nitriersäure bestehend aus 11 g konz. Schwefelsäure, 2 g rauch. Schwefelsäure (15% Anhydrid) und 11 g Salpetersäure (1.52) eingetragen und in einem Oelbade von 105—110° stehen gelassen. Nach ungefähr 2 Stunden hatte sich eine kristalline Masse ausgeschieden, die beim Abkühlen reichlicher wurde und einen Schmelzpunkt von 372—374° aufwies. Der Mischschmelzpunkt mit einem Oktanitro-triphenylbenzolpräparat erhalten durch direkte Nitrierung des Kohlenwasserstoffs zeigte keine Erniedrigung.

0.2093 g Subst. gaben 0.3296 g CO_2 und 0.0251 g H_2O
$C_{24}H_{10}O_{16}N_8$ Ber. C 43.26 H 1.51%
Gef. C 42.97 H 1.34%

8. Nitrierung des β-Tetranitro-triphenylbenzols zum Oktanitro-triphenylbenzol.

0.6 g β-Tetranitro-triphenylbenzol vom Smp. 100—110° wird in eine Nitriersäure gleicher Zusammensetzung derjenigen des vorher beschriebenen Versuchs eingetragen, und in derselben Weise wie vorher verfahren und aufgearbeitet. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt von 372° lassen auch hier auf ein Oktanitro-triphenylbenzol als Reaktionsprodukt schliessen.

9. Darstellung des 1.3.5-Tri-(m-nitro-phenyl)-benzols XI.

Es wurden nach der Vorschrift von *Bernhauer und Mitarbeiter* [14] 10 g m-Nitro-acetophenon (dargestellt durch Nitrieren von Acetophenon bei —5°), 16 g Kaliumpyrosulfat und 1.5 ccm konz. Schwefelsäure innig vermengt und während 10 Stunden auf 85—90° erhitzt. Das erhaltene dunkle Reaktionsgemisch wurde zur Entfernung von unverändertem Ausgangsmaterial 2 Stunden lang im Soxhlet-Apparat mit Aethanol extrahiert, dann solange mit warmem Wasser gewaschen bis keine Sulfationen mehr nachweisbar waren. Der getrocknete Rückstand wog 6.4 g und zeigte einen Smp. von 288° (unkorr.).

Zur weitern Reinigung wurde aus Nitrobenzol umgelöst, mit Aethanol und Aether bis zum Verschwinden des Nitrobenzolgeruchs gewaschen. Das gelblich-graue Pulver zeigte dann einen Smp. von 298—299° (unkorr.).

10. Tetranitro-triphenylbenzol XII und XIII aus 1.3.5-Tri-(m-nitro-phenyl)-benzol.

5 g Tri-(m-nitro-phenyl)-benzol wurden in 50 ccm Eisessig suspendiert und unter stetem Sieden mit 40 ccm rauch. Salpetersäure tropfenweise versetzt. Nach ungefähr 2stündigem Kochen war alles in Lösung gegangen. Beim Erkalten schieden sich gelbe Flocken aus, die einen Schmelzpunkt von 266—268° aufwiesen. Nach dreimaligem Umlösen aus Chlorbenzol schmolz das Präparat bei 271—272° (Formel XII).

0.2089 g Subst. gaben 22.4 ccm N_2 (21°, 710 mm)
$C_{24}H_{14}O_8N_4$ Ber. N 11.52 Gef. N 11.63 %

Die nach dem Absaugen des Tetranitroproduktes XII verbleibende Nitrierflüssigkeit wurde in Eiswasser gegossen, wobei sich 1.8 g weisslicher Flocken ausschieden, die schon bei 105° langsam sinterten und sich zersetzten.

0.2436 g Subst. gaben 27.3 ccm N_2 (24°, 703 mm)
$C_{24}H_{14}O_8N_4$ Ber. N 11.52 Gef. N 11.92 %

Es scheint sich hier ebenfalls um vierfach nitrierte Triphenylbenzol-Derivate zu handeln, deren Hauptbestandteil wohl der Formel XIII entsprechen dürfte.

11. Nitrierung des 1.3.5-Tri-(m-nitro-phenyl)-benzols zu einer Hexanitroverbindung XIV.

In ein Gemisch von 5 ccm konz. Schwefelsäure und 6 ccm rauch. Salpetersäure wird im Verlaufe von 10 Minuten 1 g Tri-(m-nitro-phenyl)-benzol eingetragen. Man erhitzt auf 40° und hält die Mischung 2 Stunden bei dieser Temperatur. Die zuerst klare Lösung trübt sich allmählich unter Ausscheidung eines öligen Niederschlags.

Die ganze Reaktionsmasse wird in Eiswasser gegossen, die ausgeschiedenen gelben Flocken werden abgesaugt, und mit Ammoniaklösung gewaschen. Durch Umlösen aus konz. Salpetersäure erhält man ein pulveriges Präparat, welches unscharf bei 175—183° schmilzt.

0.1539 g Subst. gaben 20.7 ccm N_2 (24°, 703 mm)
$C_{24}H_{12}O_{12}N_6$ Ber. N 14.58 Gef. N 14.30%

Nach dem Analysenbefund dürfte es sich um eine Hexanitroverbindung handeln.

Kleinere Abweichungen von der obigen Vorschrift, wie z. B. Aenderung der Zusammensetzung der Nitriersäure, oder Erhöhung der Temperatur führen leicht zu stark abweichenden Analysenwerten.

12. Nitrierung des 1.3.5-Tri-(m-nitro-phenyl)-benzols mit Oleum und rauch. Salpetersäure.

Von den zahlreich unternommenen, leider unfruchtbaren Versuchen zur Darstellung eines einheitlichen Körpers sei einer herausgegriffen:

1 g Tri-(m-nitro-phenyl)-benzol wurde in eine Mischsäure bestehend aus 20 ccm Oleum und 10 ccm Salpetersäure (1.52) eingetragen und während 4 Stunden auf 135—138° gehalten, daraufhin weitere 2 Stunden auf 150° erhitzt. Es schied sich ein Oel aus, welches beim Erkalten der Nitrierflüssigkeit erstarrte. Dieses Rohprodukt wurde aus konz. Salpetersäure, dann aus 80%iger Essigsäure umgelöst. Man erhielt ein gelbes, flockiges Pulver mit unscharfem Schmelzpunkt von 185—199°.

0.1085 g Subst. gaben 16.35 ccm N_2 (22°, 708 mm)
Oktanitroprod. $C_{24}H_{10}O_{16}N_8$ Ber. N 16.82
Heptanitroprod. $C_{24}H_{11}O_{14}N_7$ Ber. N 15.78 Gef. N 16.24%

Wegen der Uneinheitlichkeit des Reaktionsproduktes wurde diese Nitrierung nicht weiter verfolgt.

13. Hexamino-triphenylbenzol XV.

12 g Hexanitro-triphenylbenzol VII wurden in 200 ccm Aethanol suspendiert und in der Wärme portionenweise mit 29.8 g Zinn und 290 ccm konz. Salzsäure versetzt bis zur vollständigen Lösung des Zinns. Im erkalteten und mit Wasser verdünnten Ansatz, wird mit Schwefelwasserstoff das Zinn ausgefällt. Die vom Zinnsulfid befreite klare, farblose Lösung wurde im Vakuum unter Kohlendioxydatmosphäre fast bis zur Trockene eingeengt. Dabei fällt das Chlorhydrat des Amins als weisses Salz aus. Man saugt dieses ab, löst es wieder in Wasser auf, und versetzt diese Lösung unter Eiskühlung mit verdünnter Natronlauge. Die Base fällt als weisse Flocken aus, welche sich an der Luft violett färben. Durch Kristallisation aus Aethanol erhält man feine, weisse Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 191—193° liegt.

0.0818 g Subst. gaben 15.8 ccm N_2 (16°, 713 mm)

$C_{24}H_{24}N_6$ Ber. N 21.20 Gef. N 21.40%

Die wässerige Lösung, aus der das salzsaure Salz sich ausgeschieden hat, enthält noch reichliche Mengen Chlorhydrat.

Es sei bemerkt, dass auch 20stündiges Sieden der wässerigen Lösung des Hexamino-triphenyl-benzol-chlorhydrates am Rückfluss keine Aminogruppen abspaltet oder durch Hydroxylgruppen ersetzt.

14. Benzoylierung des Hexamino-triphenylbenzols.

0.5 g Hexamino-triphenylbenzol-chlorhydrat wurden in 10 ccm Pyridin in der Wärme gelöst und unter stetem Umrühren tropfenweise mit 3 ccm Benzoylchlorid versetzt. Nach dem Erkalten wird durch Zusatz von verdünnter Salzsäure das Pyridin gelöst. Das benzoylierte Produkt bleibt als dickflüssiges Oel auf dem Boden des Gefässes. Nach dem Dekantieren und Anreiben mit Aether erhält man eine feste Substanz, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus o-Dichlor-benzol bei 227—228° schmilzt (Formel XVII).

0.0909 g Subst. gaben 7.1 ccm N_2 (15°, 703 mm)

$C_{66}H_{48}O_6N_6$ Ber. N 8.24 Gef. N 8.56%

15. Farbstoff XVI aus Hexamino-triphenylbenzol und 2-Naphtol.

Die salzsaure Lösung von 1.2 g Hexamino-triphenylbenzol wurde bei 0° mit 1.4 g Natriumnitrit versetzt und langsam zu einer alkalischen Lösung von 2.8 g 2-Naphtol gegossen, wobei der entstandene Farbstoff zum Teil ausfällt. Er wird abgesaugt und 10 Minuten lang mit 1-n Salzsäure ausgekocht. Der freie Farbstoff bildet ein dunkelrotes Pulver das über 295° schmilzt. Er ist unlöslich in Aethanol und Eisessig, dagegen löslich in Anilin und Pyridin.

Da die alkalische Lösung noch viel Farbstoff enthält, wurde sie mit Bariumchlorid versetzt, wobei der noch gelöste Farbkörper als Bariumsalz ausfällt. Dieser, mit Säure behandelt, liefert dasselbe oben beschriebene dunkelrote Pulver. Das Analysenpräparat wurde in Pyridin gelöst, mit Aether gefällt und bei 120° im Vakuum getrocknet.

0.0939 g Subst. gaben 10.7 ccm N_2 (14°, 721 mm)
$C_{84}H_{54}O_6N_{12}$ Ber. N 12.66 Gef. N 12.86%

16. Farbstoff aus Hexamino-triphenylbenzol und Naphtionsäure.

Man diazotiert die salzsaure Lösung von 1.2 g Hexamino-triphenylbenzol in üblicher Weise und lässt die Lösung langsam in eine Lösung von 5 g naphtionsaurem Natrium und 6.5 g krist. Natriumacetat einfliessen. Den entstandenen Farbkörper löst man alsdann in der Wärme unter Zusatz von Soda auf und fällt ihn wieder mit Bariumchlorid aus, da das Aussalzen mit Natriumchlorid nicht zur Isolierung führte. Das abgesaugte Bariumsalz wird durch Auskochen mit Säure zersetzt, so dass der Farbstoff als rotes Pulver gewonnen werden konnte. Dieser färbt Baumwolle direkt in schwachen kupferbraunen Tönen an.

17. Reduktion des Oktanitro-triphenylbenzols.

4 g Oktanitro-triphenylbenzol und 11.2 g Zinn wurden in 200 ccm Aethanol und 80 ccm konz. Salzsäure suspendiert und solange auf dem Wasserbade gehalten, bis alles Zinn in Lösung gegangen war. Aus dem Reaktionsgemisch konnte nach Abdampfen der Hauptmenge des Aethanols und erneutem Verdünnen mit Wasser das Zinn

mit Schwefelwasserstoff gefällt werden. Nach dem Absaugen des Sulfids enthält die nur kurze Zeit farblose Lösung das Amin als Chlorhydrat. Es zeigte sich aber, dass das Schwefelzinn noch reichliche Mengen salzsaures Reduktionsprodukt einschliesst, das nur durch mehrfaches Auskochen des Sulfid-Niederschlags mit verdünnter Salzsäure gewonnen werden kann. Diese mühselige Arbeitsweise bringt den Nachteil, dass die Lösung immer kleinere Mengen Zinn enthält. Durch Einengen all der vereinigten Lösungen im Vakuum scheidet sich etwas salzsaures Salz als weisses, kristallines Pulver aus. Dieses wird abgesaugt, mit konz. Salzsäure gewaschen, und im Vakuum über Aetzkali getrocknet.

0.1281 g Subst. gaben 0.1650 g AgCl
0.1421 g Subst. gaben 18.6 ccm N_2 (18°, 699 mm)
$C_{24}H_{24}O_2N_6 \cdot 6\,HCl$ Ber. Cl 32.9 N 12.98%
Gef. Cl 31.9 N 14.12%

Diese Analysenwerte sind wenig befriedigend. Durch die Anwesenheit der vielen Aminogruppen ist es aber gut möglich, dass die 6 Molekeln Salzsäure nicht sehr fest gebunden sind und zum Teil abgespalten werden können. Man bemerkt dann, dass der für Chlor gefundene Wert kleiner wird, während der prozentuale Stickstoffgehalt steigt. Die Analysenwerte weisen aber deutlich darauf hin, dass zwei Aminogruppen durch Oxygruppen ersetzt worden sind. Dieser Befund ist aber nicht genügend, um die Anwesenheit eines Amins von der Formel XVIII zu rechtfertigen.

Ganz überraschende Resultate gab dann die *Benzoylierung* des Amins.

Löst man das salzsaure Salz in Wasser, fügt überschüssige Natronlauge hinzu und schüttelt die Lösung mit Benzoylchlorid, so resultiert ein unlöslicher Niederschlag, der aus o-Dichlor-benzol zur Kristallisation gebracht werden kann. Smp. 232—236°.

0.1115 g Subst. gaben 0.3012 g CO_2 und 0.0479 g H_2O
0.0981 g Subst. gaben 9.2 ccm N_2 (20°, 702 mm)
$C_{52}H_{36}O_6N_6$ Ber. C 74.27 H 4.32 N 10.00
$C_{52}H_{40}O_6N_6$ Ber. C 73.92 H 4.77 N 9.99
Gef. C 73.72 H 4.81 N 10.09

Obige Formeln weisen auf die Anwesenheit von 6 Stickstoffatomen und 4 Benzoylgruppen hin. Die Substanz ist aber weder alkali- noch säurelöslich und auch nicht mehr diazotierbar. Ob freie Amino- und Hydroxylgruppen noch vorhanden sind, oder ob eine Ringbildung zwischen den zentralen Sauerstoffatomen (Formel XVIII) und benachbarten Aminogruppen eingetreten ist, kann nicht mit Sicherheit festgestellt werden, da das verwandte o-Amino-o'-hydroxydiphenyl noch unbekannt ist.

Durch Ersetzen von Benzoylchlorid im obigen Versuch durch p-Chlor-benzoylchlorid erhielt man eine bei 135° schmelzende Verbindung, welche noch Lösungsmittel einschloss und so uneinheitlich war, dass sie keinen Beitrag zur Aufklärung der Konstitution des Amins liefern konnte.

Neue Erkenntnisse brachten die Untersuchungen der wässerigen Laugen, aus denen das salzsaure Salz des Amins isoliert wurde. Durch Eindampfen dieser Lösungen gelang es nicht, weiteres Chlorhydrat auszufällen, sogar das Einleiten von Salzsäuregas zur eingeengten Lauge schied kein Salz aus, so dass es den Anschein hat, als ob in dieser Lauge ein anderes Reduktionsprodukt vorliegen würde.

Durch Verdünnen mit Wasser und Versetzen mit Natronlauge erhält man eine klare Flüssigkeit, aus der sich durch weitern Zusatz von Natronlauge ein schwerlösliches Natronsalz ausscheidet. Die Base wurde durch Schütteln der alkalischen Lösung mit Benzoylchlorid gewonnen. Dieses Reaktionsprodukt konnte durch Kristallisation aus Cumol und o-Dichlor-benzol gereinigt werden, ergab aber keine befriedigendere Analysenresultate.

Da eine *p-Chlorbenzoylverbindung* typischere Analysenwerte liefert, wurde die erhaltene Benzoylverbindung durch 2stündiges Kochen am Rückfluss mit 65%iger Schwefelsäure verseift. Durch Verdünnen der Lösung und durch Zusatz von überschüssiger Natronlauge wurde das Verseifungsprodukt als schwerlösliches Natronsalz isoliert. Durch Umlösen dieses Salzes aus kochendem Wasser wurden zwei Hauptportionen gewonnen, welche getrennt mit p-Chlorbenzoylchlorid nach Schotten-Baumann behandelt wurden. Nach

der üblichen Aufarbeitung und Kristallisation aus o-Dichlorbenzol und Chlorbenzol zeigten die beiden p-Chlorbenzoylverbindungen keine nennenswerten Unterschiede. Sie sintern bei 235° und schmelzen unscharf unter Zersetzung bei 242—245°.

20.41 mg Subst. gaben 46.66 mg CO_2 und 6.35 mg H_2O
20.69 mg Subst. gaben 1.31 ccm N_2 (7°, 729 mm)
22.31 mg Subst. gaben 15.84 mg AgCl
19.95 mg Subst. gaben 1.30 ccm N_2 (8°, 728 mm)
22.64 mg Subst. gaben 15.94 mg AgCl

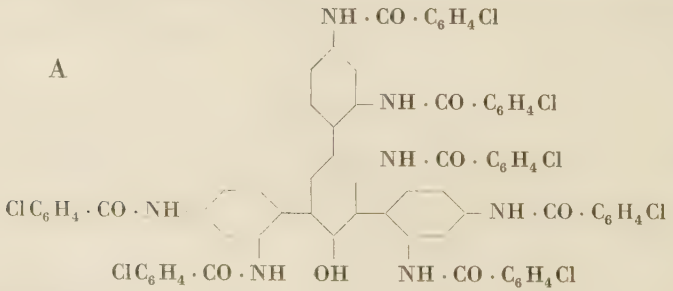
Gef. C 62.39 H 3.48 N 7.41 Cl 17.56 %[1])
N 7.58 Cl 17.42 %

Die Analysenwerte weisen auf die Anwesenheit von 7 Aminogruppen und einer Hydroxylgruppe hin. Sonderbarer Weise wären nur 7 Benzoylgruppen in Reaktion getreten, so dass für dies Verhalten drei mögliche Erklärungen bestehen:

a. die Hydroxylgruppe ist nicht benzoyliert,
b. eine Aminogruppe ist nicht benzoyliert,
c. es erfolgt ein Ringschluss zwischen der Hydroxylgruppe und einem benachbarten Aminostickstoff.

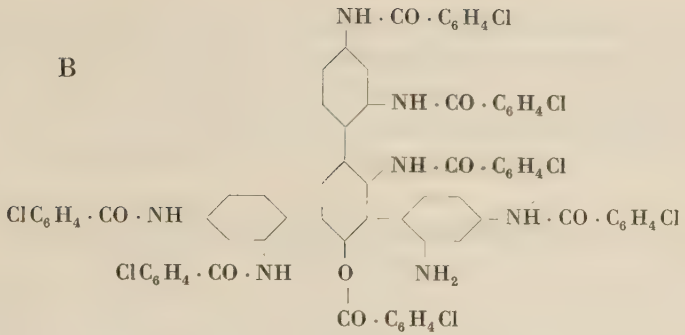
Die Fälle *a* und *b* (Formel A und B) sind, wenn nicht ausgeschlossen, wenig wahrscheinlich, da die Substanz sowohl in Säuren als auch Basen unlöslich ist.

A

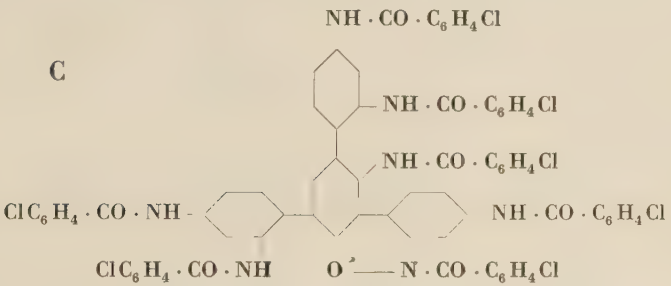


[1]) Die Halbmikroanalysen wurden von Frl. Dr. E. Pfanner, E. T. H. Zürich, ausgeführt.

B



C



Ueber den Fall *c* (Formel C) fehlt bis jetzt jede Analogie.

$C_{73}H_{46}O_8N_7Cl_7$ Ber. C 62.74 H 3.32 N 7.02 Cl 17.76 %
(Formel A oder B)

$C_{73}H_{44}O_8N_7Cl_7$ Ber. C 62.83 H 3.18 N 7.03 Cl 17.79 %
(Formel C)

18. 1.3.5-Tri-(m-amino-phenyl)-benzol XX.

5 g fein gepulvertes Tri-(m-nitro-phenyl)-benzol werden in 50 ccm Aethanol und 120 ccm konz. Salzsäure suspendiert und unter Rückfluss während 8 Stunden mit 25 g Zinn erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich ein in konz. Salzsäure fast unlösliches Zinndoppelsalz aus. Es wird in heissem Wasser aufgenommen und in der Wärme mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach dem Absaugen des grauschwarzen Zinnsulfids erhält man durch Zusatz von verdünnter Natronlauge zur wässerigen Lösung des Chlorhydrats 3.45 g 1.3.5-Tri-(m-amino-

phenyl)-benzol (86% d. Th.). Aus Benzol kristallisieren feine, weisse, verfilzte Nädelchen vom Smp. 259°.

0.0815 g Subst. gaben 9.05 ccm N_2 (17°, 707 mm)

$C_{24}H_{21}N_3$ Ber. N 11.96 Gef. N 12.16%

Die Base gibt mit Schwefelsäure ein schwerlösliches Sulfat.

19. Farbstoff XXI aus 1.3.5-Tri-(m-amino-phenyl)-benzol und 2-Naphtol.

0.5 g Tri-(m-amino-phenyl)-benzol wurden in üblicher Weise mit 0.7 g Natriumnitrit versetzt, und mit 1.3 g 2-Naphtol gekuppelt. Der dunkelrote Farbstoff wurde aus Nitrobenzol umgelöst, mit Aether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Smp. 295°.

0.1094 g Subst. gaben 10.2 ccm N_2 (15°, 706 mm)

$C_{54}H_{36}O_3N_6$ Ber. N 10.29 Gef. N 10.26%

20. Farbstoff aus 1.3.5-Tri-(m-amino-phenyl)-benzol und Naphtionsäure.

0.2 g Tri-(m-amino-phenyl)-benzol wurden in 60 ccm Wasser und 0.6 ccm konz. Salzsäure heiss gelöst, und nach dem Abkühlen auf 2° mit 2.6 ccm einer 5%igen Lösung von Natriumnitrit versetzt. Diese Hexazolösung lässt man nach 5 Minuten unter Umrühren in eine Lösung von 0.6 g naphtionsaurem Natrium und 0.75 g krist. Natriumscetat in 13 ccm Wasser einlaufen.

Der Niederschlag wird mit Natriumkarbonat-Lösung in der Wärme aufgelöst, und den Farbstoff aus der filtrierten Lösung mit Kochsalz ausgesalzen.

Der Farbstoff färbt Baumwolle direkt in orangegelben Tönen an.

21. Farbstoff aus 1.3.5-Tri-(m-amino-phenyl)-benzol und Chromotropsäure.

Man versetzt eine schwach salzsaure Lösung von 0.35 g Tri-(m-amino-phenyl)-benzol mit 4.6 ccm einer 5%igen Lösung von Natriumnitrit bei 2°, und lässt die Hexazolösung in eine Lösung von 1.2 g 1.8-Dioxy-naphtalin-3.6-disulfosaurem Natrium (Chromotropsäure) in 70 ccm Wasser und 0.45 g Natriumkarbonat einlaufen.

Die Kuppelung tritt sofort ein, es bildet sich ein purpurroter Farbstoff, der nach dem Absaugen mit verdünnter Salzsäure ausgekocht ein dunkel-braunrotes Pulver ergibt.

Dieser Farbstoff färbt Wolle und Baumwolle in Mauvetönen an. Durch Nachchromieren der Färbung auf Wolle schlägt die Farbe ins Braune um.

22. Tetramino-triphenylbenzol.

2.4 g Tetranitro-triphenylbenzol XII wurden in 50 ccm Aethanol und 35 ccm konz. Salzsäure suspendiert, mit 6 g Zinn versetzt, und während 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die beim Erkalten fast klare Lösung verdünnte man mit Wasser und fällte das Zinn mit Schwefelwasserstoff. Nach dem Filtrieren schied Ammoniak die Base in weissen Flocken aus.

Durch Ausäthern und durch Verdampfen des Lösungsmittels erhält man das Amin als weisses Pulver, das nach Umkristallisieren aus Aether weisse Kristalle vom Smp. 207—209° ergibt. Sie sind löslich in Methanol, Aethanol und Aceton, die Lösungen schwärzen sich aber innert kurzer Zeit.

0.1843 g Subst. gaben 26.2 ccm N_2 (23°, 714 mm)
$C_{24}H_{22}N_4$ Ber. N 15.29 Gef. N 15.40%

23. Farbstoff XXIII aus Tetramino-triphenylbenzol und 2-Naphtol.

Die salzsaure Lösung des Tetramins wurde bei 0° mit Natriumnitrit behandelt und mit 2-Naphtol gekuppelt. Aus der alkalischen Lösung kann das Natriumsalz des Farbstoffes direkt abgesaugt werden. Es wird aus Pyridin umgelöst, und zur Darstellung des freien Farbstoffes längere Zeit mit verdünnter Salzsäure ausgekocht.

0.0798 g Subst. gaben 8.3 ccm N_1 (21°, 711 mm)
$C_{64}H_{42}O_4N_8$ Ber. N 11.35 Gef. N 11.30%

*

Der Original-Dissertation waren noch eine Reihe von Ausfärbungen auf Wolle und Baumwolle einiger in dieser Arbeit neu dargestellten Farbstoffe beigelegt.

C. Literaturnachweise

[1] C. Engler, H. Heine, B. **6**, 641 (1873)
[2] C. Engler, H. E. Berthold, B. **7**, 1123 (1874)
[3] C. Engler, L. Dengler, B. **26**, 1445 (1893)
[4] E. Mellin, B. **23**, 2535 (1890)
[5] D. Vorländer, E. Fischer, H. Wille, B. **62**, 2837 (1929)
[6] H. Hübner, A. **209**, 341 (1881)
[7] H. France, J. M. Heilbronn, J. H. Hey, Soc. **1939**, 1288
[8] R. Fittig, A. **124**, 276 (1862)
[9] F. Bell, Jos. Kenyon, Soc. **1926**, 2706
[10] H. C. Gull, E. E. Turner, Soc. **1929**, 495
[11] Swann Research Inc. Am. P. 1. 870.627
C. **1932 II**, 2729
[12] H. Weidel, F. Wenzel, M. **19**, 237 (1898)
[13] H. Weidel, F. Wenzel, M. **19**, 257 (1898)
[14] K. Bernhauer, P. Müller, F. Neiser, J. pr. [2] **145**, 305 (1936)

Inhalt

Seite

A. Einleitung und theoretischer Teil 7

B. Experimenteller Teil

1. Darstellung des 1.3.5-Triphenylbenzols 23
2. Nitrierung des sym. Triphenylbenzols mit rauch. Salpetersäure in Eisessig zum α- und β-Tetranitro-tripenylbenzol nach *E. Mellin* . . 23
3. Nitrierung des sym. Triphenylbenzols mit Salpeter-Schwefelsäure zum Hexanitro-tripenylbenzol 24
4. Nitrierung des α-Tetranitro-triphenylbenzols zum Hexanitro-triphenylbenzol 25
5. Nitrierung des β-Tetranitro-triphenylbenzols 25
6. Nitrierung des sym. Triphenylbenzols mit rauch. Salpeter-Schwefelsäure zum Oktanitro-triphenylbenzol 26
7. Nitrierung des α-Tetranitro-triphenylbenzols zum Oktanitro-triphenylbenzol 27
8. Nitrierung des β-Tetranitro-triphenylbenzols zum Oktanitro-triphenylbenzol 27
9. Darstellung des 1.3.5-Tri-(m-nitro-phenyl)-benzols 27
10. Tetranitro-triphenylbenzol aus Tri-(m-nitro-phenyl)-benzol 28
11. Nitrierung der Tri-(m-nitro-phenyl)-benzols zu einer Hexanitro-Verbindung 28
12. Nitrierung des Tri-(m-nitro-phenyl)-benzols mit Oleum und rauch. Salpetersäure 29
13. Hexamino-triphenylbenzol 30
14. Benzoylierung des Hexamino-triphenylbenzols 30
15. Farbstoff aus Hexamino-triphenylbenzol und 2-Naphtol 31
16. Farbstoff aus Hexamino-triphenylbenzol und Naphtionsäure 31
17. Reduktion des Oktanitro-triphenylbenzols 31
18. 1.3.5-Tri-(m-amino-phenyl)-benzol 35
19. Farbstoff aus Tri-(m-amino-phenyl)-benzol und 2-Naphtol 36
20. Farbstoff aus Tri-(m-amino-phenyl)-benzol und Naphtionsäure . . . 36
21. Farbstoff aus Tri-(m-amino-phenyl)-benzol und Chromotropsäure . 36
22. Tetramino-triphenylbenzol 37
23. Farbstoff aus Tetramino-triphenylbenzol und 2-Naphtol 37

C. Literaturnachweise 39

Curriculum vitae

Als Bürger von Neuenburg wurde ich am 30. Oktober 1919 in Bern als Sohn des Fritz und der Ida Steiner-Frey geboren. Während vier Jahren besuchte ich die Primarschule meines Geburtsortes, hierauf das Progymnasium und endlich die Realabteilung des städtischen Gymnasiums, wo ich, immer in Bern, im Herbst 1939 die Maturitätsprüfung bestand.

Nach der Rekrutenschule begann ich im Sommer 1940 mit dem Chemiestudium an der philosophischen Fakultät II der Universität Bern. Zweieinhalb Jahre später liess ich mich zur Weiterbildung an der Universität Freiburg (Schweiz) immatrikulieren.

Im Juni 1944 konnte ich dann trotz mannigfacher Unterbrüche des Studiums durch Aktivdienst mit der Dissertation unter Leitung von Herrn Prof. Dr. de Diesbach beginnen, zuerst das ziemlich komplexe Gebiet des Diindols bearbeitend, um vom Juli 1945 bis September 1946 die Chemie des Triphenylbenzols etwas aufzuklären.

Ich besuchte Vorlesungen bei folgenden Herren Professoren
in Bern: Greinacher, Feitknecht, Flatt, Signer;
in Freiburg: Weber, Dessauer, Bays, de Diesbach, Chardonnens, Giovannini, Halbig.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle allen meinen verehrten Lehrern meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Fritz Steiner.